

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/48, 7/06	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/12593 (43) Date de publication internationale: 10 avril 1997 (10.04.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01433 (22) Date de dépôt international: 16 septembre 1996 (16.09.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/11479 29 septembre 1995 (29.09.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DUBIEF, Claude [FR/FR]; 9, rue Edmond-Rostang, F-78150 Le Chesnay (FR). DUPUIS, Christine [FR/FR]; 15, rue Seveste, F- 75018 Paris (FR). CAUWET-MARTIN, Danièle [FR/FR]; 53, rue de Charonne, F-75011 Paris (FR). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).		(81) Etats désignés: BR, CA, JP, KR, PL, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: COSMETIC COMPOSITION INCLUDING AT LEAST ONE SILICONE-GRAFTED POLYMER AND AT LEAST ONE POLYSILOXANE-POLYOXYALKYLENE LINEAR BLOCK COPOLYMER (54) Titre: COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE SILICONE GREFFE ET AU MOINS UN COPOLYMERE BLOC LINEAIRE POLYSILOXANE-POLYOXYALKYLENE (57) Abstract <p>A cosmetic or dermatological composition for treating keratinous material, particularly human hair, including a cosmetically or dermatologically acceptable medium containing at least one silicone-grafted polymer with a polysiloxane portion and a portion consisting of a non-silicone organic chain, wherein one of the two portions constitutes the main polymeric chain while the other is grafted onto said main chain, and at least one copolymer with a polysiloxane-polyoxyalkylene linear block as the repetitive units, as well as the uses thereof, are disclosed. Such compositions are particularly suitable for use as rinsable or non-rinsable products for washing and conditioning hair, hair setting or hair styling.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux humains, comprenant dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère, l'autre étant greffée sur ladite chaîne principale et au moins un copolymère ayant comme unités répétitives un bloc linéaire polysiloxane-polyoxyalkylène, ainsi que ses applications. Les compositions selon l'invention sont plus particulièrement utilisées comme produits rincés ou comme produits non-rincés notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement des cheveux, le maintien de la coiffure ou la mise en forme de la coiffure.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TC	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE
SILICONE GREFFE ET AU MOINS UN COPOLYMERE BLOC LINEAIRE
POLYSILOXANE-POLYOXYALKYLENE**

- 5 La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux humains comprenant au moins un polymère siliconé greffé et au moins un copolymère ayant comme unités répétitives un bloc linéaire polysiloxane-polyoxyalkylène.
- 10 On connaît dans l'état de la technique des polymères siliconé greffé tels que ceux décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578, EP-A-0582 152 et WO 93/23009. Ces polymères sont utilisés en capillaire pour leurs propriétés coiffantes. Cependant, lorsque l'on
- 15 cheveux ne sont pas encore satisfaisants.
- Par pouvoir fixant de la composition on désignera l'aptitude de cette dernière à donner aux cheveux une cohésion telle que la mise en forme initiale de la coiffure est conservée.
- 20 On connaît des silicones possédant des chaînes polyoxyalkylène greffées encore appelées selon la nomenclature CTFA Dimethicone copolyol. La demanderesse a constaté que ces silicones diminuaient le pouvoir fixant des compositions pour le maintien de la coiffure.
- 25 La demanderesse a découvert de façon surprenante qu'en associant au moins un polymère siliconé greffé avec au moins un copolymère ayant un bloc linéaire polysiloxane-polyoxyalkylène comme unités répétitives, le pouvoir fixant des compositions et le toucher des cheveux étaient sensiblement supérieures à ceux
- 30 obtenus avec le polymère siliconé greffé utilisé seul.
- La composition selon l'invention est donc essentiellement caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé comprenant une portion polysiloxane et une
- 35 portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne

principale et au moins un copolymère ayant comme unités répétitives un bloc linéaire polysiloxane-polyoxyalkylène.

Les polymères siliconés greffés selon l'invention sont choisis préférentiellement parmi
5 les polymères à squelette organique non siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés et leurs mélanges.

Dans ce qui suit, on entend désigner par silicone ou polysiloxane, en conformité avec
10 l'acception générale, tous les polymères ou oligomères organosiliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les
15 atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane ≡Si-O-Si≡), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyls notamment en C_1 - C_{10} et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyls, les radicaux aryls et en particulier phényle, et les radicaux alcényles et en particulier vinyle ; d'autres types de
20 radicaux susceptibles d'être liés soit directement, soit par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les halogènes et en particulier le chlore, le brome ou le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux hydroxyls ou hydroxyalkyls, les groupements aminés
25 substitués ou non, les groupements amides, les radicaux acyloxy ou acyloxyalkyls, les radicaux hydroxyalkylamino ou aminoalkyls, des groupements ammonium quaternaires, des groupements amphotères ou bétainiques, des groupements anioniques tels que carboxylates, thioglycolates, sulfosuccinates, thiosulfates, phosphates et sulfates, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones
30 dites "organomodifiées").

Dans ce qui suit, on entend désigner par «macromère polysiloxane», en conformité avec l'acception générale, tout monomère contenant dans sa structure une chaîne polymère du type polysiloxane.

Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane conformes à la présente invention sont constitués d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi
5 qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromère polysiloxane.

Les monomères organiques non siliconés constituant la chaîne principale du polymère siliconé greffé peuvent être choisis parmi des monomères à insaturation
10 éthylénique polymérisables par voie radicalaire, des monomères polymérisables par polycondensation tels que ceux formant des polyamides, des polyesters, des polyuréthanes, des monomères à ouverture de cycle tels que ceux du type oxazoline ou caprolactone.

15 Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane conformes à la présente invention peuvent être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) un macromère polysiloxane de départ correctement fonctionnalisé sur la chaîne polysiloxanique et (ii) un ou plusieurs composés organiques non siliconés, eux-
20 mêmes correctement fonctionnalisés par une fonction qui est capable de venir réagir avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction radicalaire entre un groupement vinylique porté sur une des extrémités de la silicone avec une double liaison d'un monomère à insaturation éthylénique de la chaîne principale.

25 Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, conformes à l'invention, sont choisis plus préférentiellement parmi ceux décrits dans les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707,
30 EP-A-0 640 105 et WO 95/00578. Il s'agit de copolymères obtenus par polymérisation radicalaire à partir de monomères à insaturation éthylénique et de macromères siliconés ayant un groupe vinylique terminal ou bien des copolymères obtenus par réaction d'une polyoléfine comprenant des groupes fonctionnalisés et d'un macromère polysiloxane ayant une fonction terminale réactive avec lesdits groupes
35 fonctionnalisés.

Une famille particulière de polymères siliconés greffés convenant pour la réalisation de la présente invention est constituée par les copolymères greffés siliconés comprenant :

- a) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (A) lipophile de faible polarité lipophile à insaturation éthylénique, polymérisable par voie radicalaire ;
- b) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (B) hydrophile polaire à insaturation éthylénique, copolymérisable avec le ou les monomères du type (A) ;
- c) de 0,01 à 50 % en poids d'au moins un macromère polysiloxane (C) de formule générale :



où :

X désigne un groupe vinylique copolymérisable avec les monomères (A) et (B) ;

Y désigne un groupe de liaison divalent ;

R désigne un hydrogène, un alkyle ou un alcoxy en C₁-C₆, un aryle C₆-C₁₂ ;

- Z désigne un motif polysiloxane monovalent ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins 500 ;

n est 0 ou 1 et m est un entier allant de 1 à 3 ; les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des monomères (A), (B) et (C).

- Ces polymères sont décrits ainsi que leurs procédés de préparation dans les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105. Ils ont un poids moléculaire moyen en nombre de préférence allant de 10.000 à 2.000.000 et de préférence une température de transition vitreuse T_g ou une température de fusion cristalline T_m d'au moins -20°C.

25

On peut citer comme exemples de monomères lipophiles (A), les esters d'acide acrylique ou méthacrylique d'alcools en C₁-C₁₈ ; le styrène ; les macromères polystyrène ; l'acétate de vinyle ; le propionate de vinyle ; l'alpha-méthylstyrène ; le tertio-butylstyrène ; le butadiène ; le cyclohexadiène ; le cyclohexadiène ; l'éthylène ; le propylène ; le vinyltoluène ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de 1,1-dihydroperfluoroalcanols ou de leurs homologues ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de oméga-hydroxyfluoroalcanols ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroalkylsulfoamido-alcools ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcools fluoroalkyliques ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroéthers d'alcools ; ou leurs mélanges. Les monomères (A) préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par le méthacrylate de n-butyle, le

35

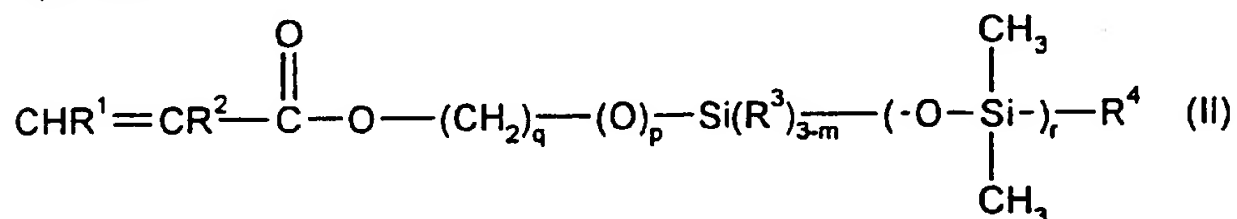
5

méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le 2-(N-méthyl perfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate ; le 2-(N-butylperfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate ou leurs mélanges.

5

On peut citer comme exemples de monomères polaires (B), l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, le (méth)acrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maléique, l'anhydride maléique et leurs demi-esters, les (méth)acrylates hydroxyalkylés, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinyl-pyrrolidone, les éthers de vinyle, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, les composés polaires vinyliques hétérocycliques, le styrène sulfonate, l'alcool allylique, l'alcool vinylique, le vinyl caprolactame ou leurs mélanges. Les monomères (B) préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, la vinylpyrrolidone et leurs mélanges.

Les macromères polysiloxane (C) de formule (I) préférentiels sont choisis parmi ceux répondant à la formule générale suivante (II) :



20

dans laquelle :

R¹ est hydrogène ou -COOH (de préférence hydrogène) ;

R² est hydrogène, méthyle ou -CH₂COOH (de préférence méthyle) ;

R³ est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C₁-C₆, aryle en C₆-C₁₂ ou hydroxyle (de préférence méthyle) ;

R⁴ est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C₁-C₆, aryle en C₆-C₁₂ ou hydroxyle (de préférence méthyle) ;

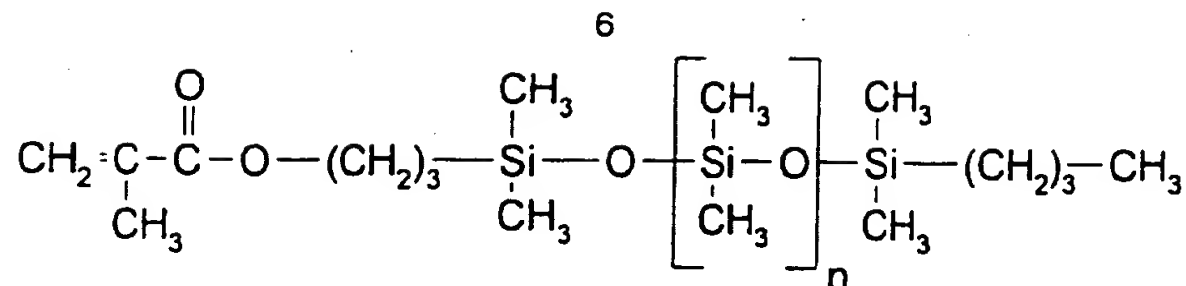
q est un entier de 2 à 6 (de préférence 3) ;

p est 0 ou 1 ;

r est un nombre entier de 5 à 700 ;

m est un entier allant de 1 à 3 (de préférence 1) ;

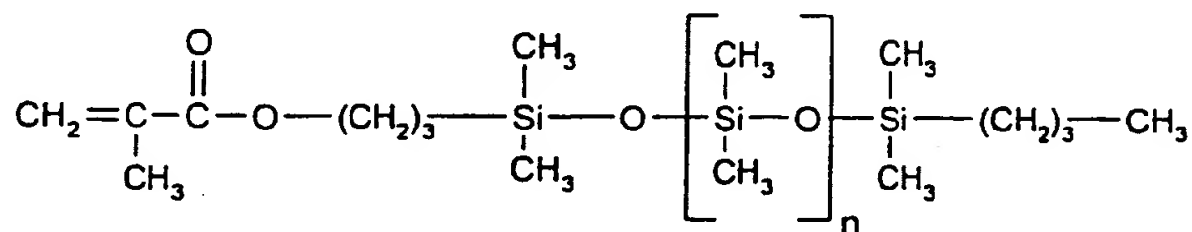
On utilise plus particulièrement les macromères polysiloxanes de formule :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700.

Un mode particulier de réalisation de l'invention consiste à utiliser un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

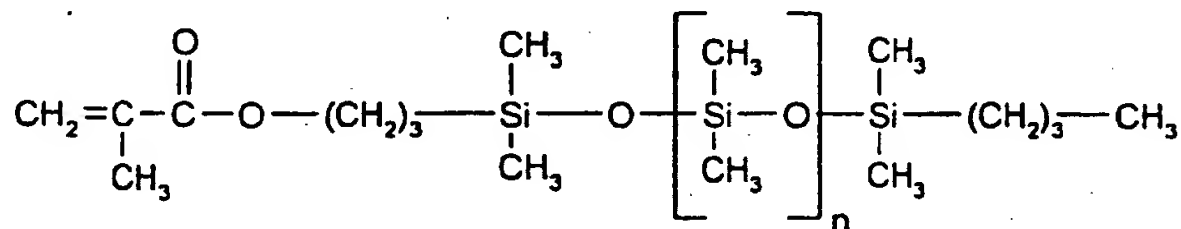
- a) 60% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
- b) 20% en poids d'acide acrylique ;
- c) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

Un autre mode particulier de réalisation de l'invention consiste à utiliser un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- a) 80% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
- b) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

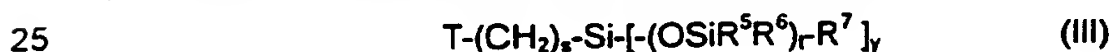
Une autre famille particulière de polymères siliconés greffés à squelette organique non siliconé convenant pour la réalisation de la présente invention est constituée par les copolymères greffés siliconés susceptible d'être obtenus par extrusion réactive d'un macromère polysiloxane ayant une fonction réactive terminale sur un polymère

du type polyoléfine comportant des groupes réactifs susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane pour former une liaison covalente permettant le greffage de la silicone sur la chaîne principale de la polyoléfine.

- 5 Ces polymères sont décrits ainsi que leur procédé de préparation dans la demande de brevet WO 95/00578.

Les polyoléfines réactives sont choisies de préférence parmi les polyéthylènes ou les polymères de monomères dérivés de l'éthylène tels que propylène, styrène, alkyl
 10 styrène, butylène, butadiène, les (méth)acrylates, les esters de vinyle ou équivalents, comportant des fonctions réactives susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane. Ils sont choisis plus particulièrement parmi les copolymères d'éthylène ou de dérivés d'éthylène et de monomères choisis parmi ceux
 15 comportant une fonction carboxylique tels que l'acide (méth)acrylique ; ceux comportant une fonction anhydride d'acide tels que l'anhydride de l'acide maléique ; ceux comportant une fonction chlorure d'acide tels que le chlorure de l'acide (méth)
 acrylique ; ceux comportant une fonction ester tels que les esters de l'acide (méth) acrylique ; ceux comportant une fonction isocyanate.

- 20 Les macromères siliconés sont choisis de préférence parmi les polysiloxanes comportant un groupe fonctionnalisé, en bout de la chaîne polysiloxanique ou à proximité de l'extrémité de ladite chaîne, choisi dans le groupe constitué par les alcools, les thiols, les époxy, les amines primaires et secondaires, et plus particulièrement parmi ceux répondant à la formule générale :



- dans laquelle T est choisi dans le groupe constitué par NH₂, NHR', une fonction époxy, OH, SH ; R⁵, R⁶, R⁷ et R', indépendamment, désignent un alkyle en C₁-C₆, phényle, benzyle, ou alkylphényle en C₆-C₁₂, hydrogène ; s est un nombre de 2 à
 30 00 ; t est un nombre de 0 à 1000 et y est un nombre de 1 à 3. Ils ont un poids moléculaire moyen en nombre de préférence allant de 5.000 à 300.000, plus préférentiellement de 8.000 à 200.000 et plus particulièrement de 9000 à 40.000.

Selon la présente invention, le ou les polymères siliconés greffés, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés comprennent
 35 une chaîne principale de silicone (ou polysiloxane (≡Si-O-)n) sur laquelle se trouve

greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.

5 Les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés selon l'invention peuvent être des produits commerciaux existants, ou encore être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) une silicone de départ correctement fonctionnalisée sur un ou plusieurs de ces atomes de silicium et (ii) un composé organique non-siliconé lui-même correctement fonctionnalisé par une fonction qui est capable de venir réagir
10 avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction d'hydrosylation entre des groupements $\equiv\text{Si-H}$ et des groupements vinyliques $\text{CH}_2=\text{CH-}$, ou encore la réaction entre des groupements thio-fonctionnels $-\text{SH}$ avec ces mêmes groupements vinyliques.

15 Des exemples de polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés convenant à la mise en oeuvre de la présente invention, ainsi que leur mode particulier de préparation, sont notamment décrits dans les demandes de brevets EP-A- 0 582 152, WO 93/23009 et WO 95/03776 dont les
20 enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives.

Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de la présente invention, le polymère siliconé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques
25 non siliconés, mis en oeuvre comprend le résultat de la copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part une silicone présentant dans sa chaîne au moins un, et de préférence plusieurs, groupements fonctionnels
30 capables de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non siliconés en formant une liaison covalente, en particulier des groupements thio-fonctionnels.

Selon la présente invention, lesdits monomères anioniques à insaturation éthylénique
35 sont de préférence choisis, seuls ou en mélange, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement partiellement ou totalement

neutralisés sous la forme d'un sel, ce ou ces acides carboxyliques insaturés pouvant être plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique. Les sels convenables sont notamment les sels d'alcalins, d'alcalino-terreux et d'ammonium. On notera que, de même, dans le polymère siliconé greffé final, le

5 groupement organique à caractère anionique qui comprend le résultat de l'(homo)polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé peut être, après réaction, post-neutralisé avec une base (soude, ammoniacque,...) pour l'amener sous la forme d'un sel.

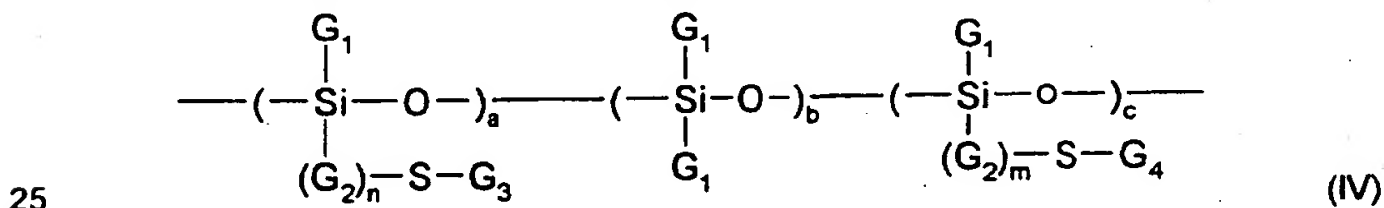
10

Selon la présente invention, les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélange, parmi les esters d'acide acrylique alcanols et/ou les esters d'acide méthacrylique d'alcanols. Les alcanols sont de préférence en C₁-C₁₈ et plus particulièrement en C₁-C₁₂. Les monomères préférentiels

15 sont choisis dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isononyl, le 2-éthylhexyl (méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryl, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle ou leurs mélanges.

20

Une famille de polymères siliconés à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés convenant particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (IV) suivant :



dans lequel les radicaux G₁, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₀ ou encore un radical phényle ; les radicaux G₂, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en C₁-C₁₀ ; G₃ représente un

30 reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G₄ représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350,

10

c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

De préférence, le motif de formule (IV) ci-dessus présente au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- les radicaux G_1 désignent un radical alkyle, de préférence le radical méthyle ;
- n est non nul, et les radicaux G_2 représentent un radical divalent en C_1-C_3 , de préférence un radical propylène ;
- G_3 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- G_4 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en C_1-C_{10} , de préférence le (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

15

Des exemples de polymères siliconés répondant à la formule (IV) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle.

20

D'autres exemples de polymères siliconés répondant à la formule (IV) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

25

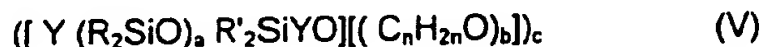
De préférence, la masse moléculaire en nombre des polymères siliconés à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés de l'invention varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

30

Les polymères siliconés greffés conformes à l'invention sont utilisés de préférence en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité varie de 0,1 à 15% en poids et encore plus particulièrement de 0,5 à 10 % en poids.

35

Les copolymères blocs ayant un bloc linéaire polysiloxane-polyoxyalkylène comme unités répétitives utilisés dans le cadre de la présente invention ont de préférence la formule générale suivante :



5 dans laquelle :

- R et R', identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ne contenant pas d'insaturation aliphatique,
- n est un nombre entier allant de 2 à 4,
- 10 - a est un nombre entier supérieur ou égal à 5, de préférence compris entre 5 et 200 et encore plus particulièrement entre 5 et 100.
- b est un nombre entier supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4 et 200 et encore plus particulièrement entre 5 et 100.
- c est un nombre entier supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4 et 1000 et encore plus particulièrement entre 5 et 300.
- 15 - Y représente un groupe organique divalent qui est lié à l'atome de silicium adjacent par une liaison carbone-silicium et à un bloc polyoxyalkylène par un atome d'oxygène,
- le poids moléculaire moyen de chaque bloc siloxane est compris entre environ 400 et environ 10.000, celui de chaque bloc polyoxyalkylène étant compris entre environ
- 20 300 et environ 10.000,
- les blocs siloxane représentent de 10% environ à 95% environ en poids du copolymère bloc,
- le poids moléculaire moyen du copolymère bloc étant d'au moins 3.000 et de préférence compris entre 5000 et 1000000 et encore plus particulièrement entre
- 25 10000 et 200000.

R et R' sont préférentiellement choisis parmi le groupe comprenant les radicaux alkyls comme par exemple les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle, les radicaux aryls comme par exemple phényle, naphtyle, les

30 radicaux aralkyls comme par exemple benzyle, phényléthyle, les radicaux tolyle, xylène et cyclohexyle.

Y est de préférence -R"-, -R"-CO-, -R"-NHCO-, -R"-NH-CO-NH-R"'-NHCO-, -R"-OCONH-R"'-NHCO-, où R" est un groupe alkylène divalent comme par exemple

35 l'éthylène, le propylène ou le butylène et R"' est un groupe alkylène divalent ou un

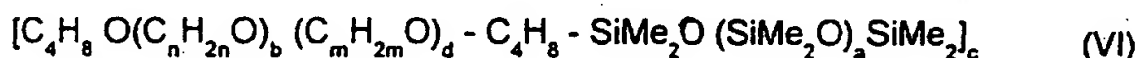
groupe arylène divalent comme $-C_6H_4-$, $-C_6H_4-C_6H_4-$, $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$, $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$.

Encore plus préférentiellement, Y représente un radical alkylène divalent, plus particulièrement le radical $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ou le radical C_4H_8 .

La préparation des copolymères blocs mis en oeuvre dans le cadre de la présente invention est décrite dans la demande européenne EP 0 492 657 A1, dont l'enseignement est inclus à titre de référence dans la présente description.

10

Les copolymères blocs linéaires polysiloxane-polyoxyalkylène préférés selon l'invention sont choisis parmi ceux de formule:



ou Me représente méthyle, n et m sont des entiers allant de 2 à 4, a est un entier supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 5 et 200, b et d sont des entiers supérieurs ou égaux à 0, de préférence compris entre 4 et 200, b + d est supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4 et 200 et c est un nombre supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4 et 1000.

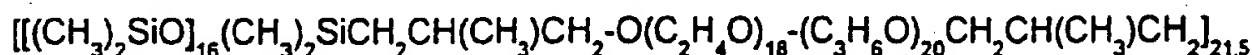
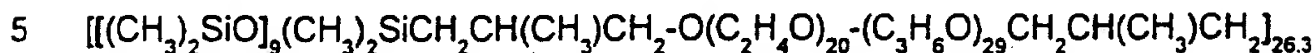
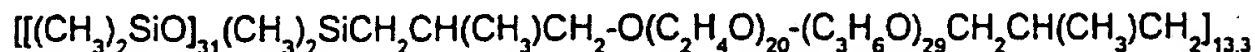
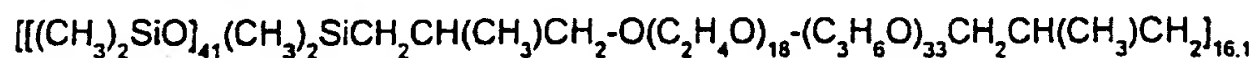
Parmi ces copolymères, on utilise plus particulièrement ceux ayant un motif récurrent de formule : $[-(SiMe_2O)_x SiMe_2 - C_4H_8O - (C_2H_4O)_y - (C_3H_6O)_z - C_4H_8 -]$ (VII) où x est un nombre compris entre 5 et 15 (bornes incluses), y est un nombre compris entre 15 et 30 (bornes incluses) ; et z est un nombre compris entre 20 et 40 (bornes incluses).

Parmi ces polymères, on utilise plus particulièrement ceux dont le rapport en poids siloxane/polyoxyalkylène est d'environ 20 et le rapport en poids polyoxyéthylène/polyoxypropylène est d'environ 65/35.

On peut également choisir des polymères dont l'unité répétitive est de formule (VI) et dont le rapport en poids siloxane / polyoxyalkylène est d'environ 75 et le rapport en poids polyoxyéthylène/polyoxypropylène est d'environ 50/50, des polymères dont le rapport en poids siloxane/polyoxyalkylène est d'environ 35 et le rapport en poids polyoxyéthylène/polyoxypropylène est d'environ 100/0, des polymères dont le rapport en poids siloxane/polyoxyalkylène est d'environ 30 et le rapport en poids polyoxyéthylène/polyoxypropylène est d'environ 0/100.

13

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le copolymère bloc est choisi parmi les copolymères suivants :



10 Le copolymère bloc linéaire est utilisé de préférence en une quantité comprise entre 0,01 et 20% en poids du poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité est comprise entre 0,1 et 15% en poids et encore plus particulièrement entre 0,5 et 10 % en poids.

15 Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la composition contient en outre un polymère, de préférence anionique ou amphotère non siliconé sous forme solubilisée ou sous forme dispersée.

20 Le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est de préférence constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et de solvants cosmétiquement acceptables tels que des monoalcools, des polyalcools, des éthers de glycol ou des esters d'acides gras, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

25 On peut citer plus particulièrement les alcools inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, les polyalcools tels que le diéthylèneglycol, les éthers de glycol, les alkyléthers de glycol ou de diéthylèneglycol.

Les polymères siliconés greffés selon l'invention peuvent être dissous dans ledit milieu cosmétiquement acceptable ou utilisés sous forme de dispersion aqueuse de particules.

30

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et
35 tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité précise de chaque additif est fonction de sa nature et est déterminée
5 facilement par l'homme de l'art.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne
10 soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.

15 Les compositions selon l'invention sont utilisées comme produits rincés ou comme produits non-rincés notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement, le maintien de la coiffure ou la mise en forme des matières kératiniques telles que les cheveux.

Elles sont plus particulièrement des produits de coiffage tels que des lotions de mise
20 en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation (laques) et de coiffage. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompes ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on
25 souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Les compositions peuvent être également des shampooings, des compositions à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, une coloration, une
30 décoloration, une permanente ou un défrisage.

Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse aérosol, elle comprend au moins un agent propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le
35 propane, l'isobutane, le pentane, un hydrocarbure chloré et/ou fluoré et leurs

15

mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote, l'air comprimé et leurs mélanges.

5 L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques telles que les cheveux consistant à appliquer sur ceux-ci une composition telle que définie précédemment puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

10 L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits. Dans tout ce qui suit, MA signifie Matière Active.

EXEMPLE 1

15 On a préparé un spray de soin capillaire conditionné en flacon pompe de composition suivante:

- Polymère siliconé greffé de formule (IV) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 polyméthacrylate d'isobutyle en solution dans

20	une silicone volatile cyclique	4 gMA
----	--------------------------------	-------
- Copolymère bloc de formule:

		1 g
--	--	-----

$$[[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_z\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n$$

avec $x = 9$ à 11 , $y = 18$ à 25 , $z = 28$ à 35 et n est tel que la viscosité d'une solution de polymère à 10 % dans l'éthanol soit d'environ 50 mPa.s.
- 25 - Ethanol

	qsp	100 g
--	-----	-------

EXEMPLE 2

Spray de coiffage en aérosol

- 30 - Polymère siliconé greffé de formule (IV) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle

		5 g
--	--	-----
- Copolymère bloc de formule:

		1,25 g
--	--	--------

$$[[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_z\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n$$

35 avec $x = 9$ à 11 , $y = 18$ à 25 , $z = 28$ à 35 et n est tel que la viscosité d'une solution de polymère à 10 % dans l'éthanol soit d'environ 50 mPa.s.

16

- Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique/tertio-butyl-4-benzoate de vinyle (65/10/25) tel que décrit et préparé dans le brevet FR 2.697.160 2,5 g
- Aminométhylpropanol pour neutraliser à 100% le polymère siliconé greffé et le copolymère non siliconé qs
- 5 - Ethanol qsp 100 g

Schéma de pressurisation :

- Composition ci-dessus : 80g
- Mélange ternaire de n-butane, isobutane et
- 10 propane (23/55/22), vendu sous la dénomination "AEROGAZ 3,2 N par la société ELF AQUITAINE 5 g
- 1,1-difluoroéthane (SOLKANE 152 A de SOLVAY) 15 g

EXEMPLE 3

15

On a préparé une mousse de soin capillaire de composition suivante :

- Polymère siliconé greffé de formule (IV) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl
- 20 thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle 3,3 g
- Aminométhylpropanol neutralisation à 100% dudit polymère siliconé qsp
- Copolymère bloc de formule: 2,2 g
- 25 $[(CH_3)_2SiO]_x(CH_3)_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2O(C_2H_4O)_y-(C_3H_6O)_zCH_2CH(CH_3)CH_2$ avec $x=9$ à 11 , $y=18$ à 25 , $z=28$ à 35 et n est tel que la viscosité d'une solution de polymère à 10 % dans l'éthanol soit d'environ 50 mPa.s.
- Ethanol 9,7 g
- Eau déminéralisée qsp 100 g

30

Schéma de pressurisation :

- Composition ci-dessus : 90 g

Mélange ternaire de n-butane, isobutane et

- 35 propane (23/55/22), vendu sous la dénomination "AEROGAZ 3,2 N par la société ELF AQUITAINE 10 g

Appliquée sur cheveux mouillés, cette mousse fond rapidement dans les cheveux et améliore le démêlage des cheveux mouillés. Les cheveux séchés obtenus sont nerveux et doux.

5

EXEMPLE 4

On a préparé un gel de coiffage de composition suivante :

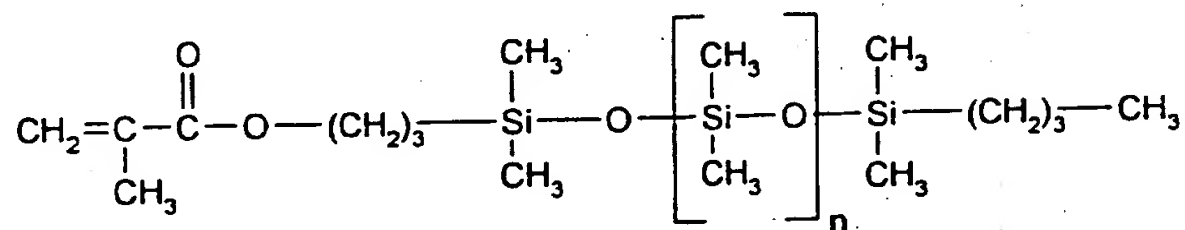
10 - Copolymère constitué par :

8 g

a) 60% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;

b) 20% en poids d'acide acrylique ;

c) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



15 avec n étant un nombre choisi de telle sorte que le poids moléculaire moyen en nombre du polymère soit de l'ordre de 9000 - 12000 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

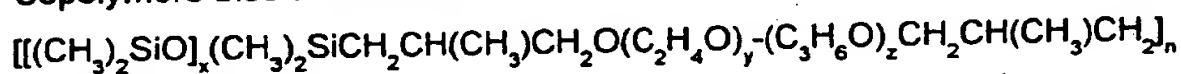
- Aminométhylpropanol neutralisation à 100%

dudit polymère siliconé

qsp

20 - Copolymère bloc de formule:

2 g



avec x = 9 à 11, y = 18 à 25, z = 28 à 35 et n est tel que la viscosité d'une solution de polymère à 10 % dans l'éthanol soit d'environ 50 mPa.s.

- Eau déminéralisée

40 g

25 - Ethanol

qsp

100 g

EXEMPLE 5

On a préparé un shampoing de composition suivante:

30

- Polymère siliconé greffé de formule (IV) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl

18

thio-3 polyméthacrylate de méthyle 2 g- Lauryl (C₁₂/C₁₄ 70/30)

éther sulfate de sodium oxyéthyléné à 2,2 moles d'oxyde

d'éthylène en solution aqueuse à 28 % de MA vendu sous

le nom d'Empicol ESB 3/FL par la société Albright et Wilson

12 g MA

5 - Cocoylbétaïne en solution aqueuse à 28 % de MA

2 g MA

- Copolymère bloc de formule:

0,5 g

$$[[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_z\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n$$

avec x = 9 à 11, y = 18 à 25, z = 28 à 35 et n est tel que la viscosité d'une

solution de polymère à 10 % dans l'éthanol soit d'environ 50 mPa.s.

10 - Parfum, séquestrant, conservateur

- Eau

q.s.p.

100 g

Le pH est ajusté à 5,8 par l'addition de l'acide chlorhydrique.

15 **EXEMPLE 6**

On a préparé un après-shampooing à rincer de composition suivante:

- Mélange (80/20 en poids) d'alcool cétylstéarylique

20 et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles

d'oxyde d'éthylène

2 g

- Polymère siliconé greffé de formule (IV) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements

propyl thio-3 polyméthacrylate d'isobutyle en

25 solution dans une silicone volatile cyclique

2 g

- Chlorure de béhényltriméthyl ammonium à 88 % de MA

dans un mélange eau/isopropanol (15/85) vendu

sous le nom de Catinal DC 80 (Toho)

2 gMA

- Copolymère bloc de formule:

0,5 g

30
$$[[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_z\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n$$

avec x = 9 à 11, y = 18 à 25, z = 28 à 35 et n est tel que la viscosité d'une

solution de polymère à 10 % dans l'éthanol soit d'environ 50 mPa.s.

- Parfum, conservateur

- Eau

q.s.p.

100 g

35 Le pH est ajusté à 5 par l'addition de l'acide chlorhydrique.

EXEMPLES COMPARATIFS**I POUVOIR FIXANT**

- 5 On a étudié et comparé le pouvoir fixant obtenu par les trois formulations A, B et C suivantes :

COMPOSITION A (art antérieur) :

- | | | |
|----|---|--------|
| 10 | - Polymère P_1 siliconé greffé de formule (IV) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle (solution aqueuse à 10%) | 5 g MA |
| 15 | - Monométhyléther de tripropylèneglycol (plastifiant) | 0,5 g |
| | - Aminométhylpropanol neutralisation à 100% du polymère siliconé greffé | qsp |
| | - Ethanol à 98,5% | 100 g |

COMPOSITION B (invention) :

- | | | |
|----|--|-------|
| 25 | - Polymère P_1 siliconé greffé de formule (IV) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle (solution à 10%) | 5 gMA |
| | - Copolymère (P_2) bloc de formule:
$[[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_z\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n$ avec $x=9$ à 11 , $y=18$ à 25 , $z=28$ à 35 et n est tel que la viscosité d'une solution de polymère à 10 % dans l'éthanol soit d'environ 50 mPa.s. | 1 g |
| 30 | - Monométhyléther de tripropylèneglycol (plastifiant) | 0,5 g |
| | - Aminométhylpropanol neutralisation à 100% du polymère siliconé greffé | qsp |
| | - Ethanol à 98,5% | 100 g |

20

COMPOSITION C (art antérieur) :

- Polymère *P*, siliconé greffé de formule (IV) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3
 5 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle (solution aqueuse à 10%) 5 g MA
- Aminométhylpropanol neutralisation à 100%
 du polymère siliconé greffé qsp
- Monométhyléther de tripropylèneglycol (plastifiant) 0,5 g
- 10 - Diméthiconecopolyol vendu sous la dénomination MIRASIL DMCO par la société RHONE POULENC 1g
- Ethanol à 98,5% qsp 100 g

MODE OPERATOIRE

15

On effectue un test de mesure de la force des liaisons formées entre les cheveux par une laque capillaire selon les principes de la méthode décrite dans l'article de R.RANDALL WICKETT, JOHN A. SRAMEK et CYNTHIA M. TROBAUGH dans J. Soc. Cosmet. Chem. 43, 169-178 (Mai/Juin 1992).

- 20 Pour chaque formulation testée, on prend un cheveu unitaire. On effectue sur le cheveu une simple boucle ayant un diamètre de 2 cm approximativement, au moyen d'un support cylindrique. On trempe le cheveu ainsi bouclé dans la formulation et on le laisse sécher sous atmosphère conditionnée (20°C et 50% d'humidité). On coupe la boucle fixée par la formulation A, B ou C. On obtient ainsi 2 demi-cheveux liés entre
- 25 eux par un point de fixation.

On fixe les extrémités, situées de part et d'autre du point de fixation, à chacune des 2 mâchoires d'un appareil du type INSTRON[®] mesurant la force de tension en Newtons exercée sur les demi-cheveux.

30

On mesure la force moyenne (sur dix essais) F_A , F_B et F_C (spécifique à la composition A, B ou C) nécessaire pour rompre le point de fixation reliant les deux demi-cheveux et formé par la formulation A, B ou C.

35

21

On détermine l'amélioration apportée par l'association du polymère greffé siliconé P₁ et du copolymère P₂ par rapport au polymère P₁ (Composition A) utilisé seul ou par rapport à l'association de P₁ et d'une silicone polyoxyalkylénée (Composition C) en calculant la variation relative de la force de rupture exprimée en pourcentage mesurée

5 selon la formule suivante :

$$(F_B - F_A / F_A) \times 100 \quad \text{ou} \quad (F_B - F_C / F_C) \times 100$$

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-après :

FORMULATION TESTEE	FORCE MOYENNE DE RUPTURE EXPRIMEE EN NEWTONS	AMELIORATION EN % DU POUVOIR FIXANT
B (Invention)	0,24	-
A (Comparatif)	0,09	166 %
C (Comparatif)	0,10	140%

10 Le pouvoir fixant de la composition selon l'invention est nettement supérieur à celui des compositions de l'art antérieur.

22
REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique destinée au traitement des matières
kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement
ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé comprenant
une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-
siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre
étant greffée sur la dite chaîne principale et au moins un copolymère ayant comme
unités répétitives un bloc linéaire polysiloxane-polyoxyalkylène.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère
siliconé greffé est choisi dans le groupe constitué par les polymères à squelette
organique non siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, les
polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non
siliconés et leurs mélanges.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient
au moins un polymère siliconé greffé, à squelette organique non siliconé, constitué
d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne
comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne
ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromère
polysiloxane.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les monomères
organiques non siliconés constituant la chaîne principale du polymère siliconé greffé
sont choisis dans le groupe constitué par des monomères à insaturation éthylénique
polymérisables par voie radicalaire, des monomères polymérisables par
polycondensation, des monomères à ouverture de cycle.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le
fait qu'elle contient au moins un copolymère greffé siliconé comprenant :
- a) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (A) lipophile de faible polarité à
insaturation éthylénique de faible polarité, polymérisable par voie radicalaire ;
- b) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (B) hydrophile polaire à insaturation
éthylénique, copolymérisable avec le ou les monomères du type (A) ;

c) de 0,01 à 50 % en poids d'au moins un macromère polysiloxane (C) de formule générale :



où :

5 X désigne un groupe vinylique copolymérisable avec les monomères (A) et (B) ;

Y désigne un groupe de liaison divalent ;

R désigne un hydrogène, un alkyle ou un alcoxy en C₁-C₆, un aryle C₆-C₁₂ ;

Z désigne un motif polysiloxane monovalent ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins 500 ;

10 n est 0 ou 1 et m est un entier allant de 1 à 3 ; les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des monomères (A), (B) et (C).

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les monomères lipophiles (A) sont choisis dans le groupe constitué par les esters d'acide acrylique ou méthacrylique d'alcools en C₁-C₁₈ ; le styrène ; les macromères polystyrène ; l'acétate de vinyle ; le propionate de vinyle ; l'alpha-méthylstyrène ; le tertio-butylstyrène ; le butadiène ; le cyclohexadiène ; le cyclohexadiène ; l'éthylène ; le propylène ; le vinyltoluène ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de 1,1-dihydroperfluoroalcanols ou de leurs homologues ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de oméga-hydrofluoroalcanols ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroalkylsulfoamido-alcools ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcools fluoroalkyliques ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroéthers d'alcools ; ou leurs mélanges.

25 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les monomères lipophiles (A) sont choisis dans le groupe constitué par le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le 2-(N-butylperfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate, le 2-(N-méthylperfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate et
30 leurs mélanges.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisée par le fait que les monomères polaires (B) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthyl-aminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, le (méth)
35 acrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maléique, l'anhydride maléique et leurs

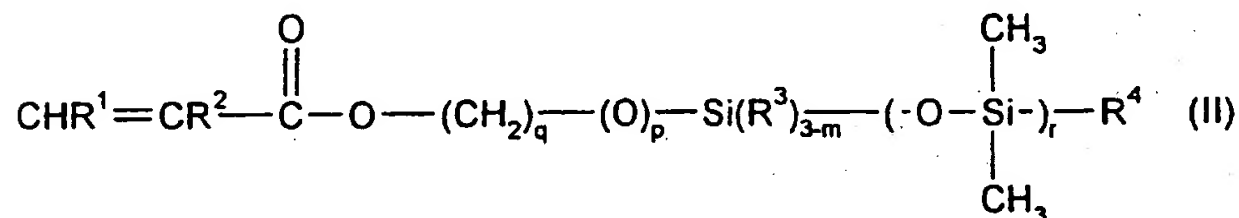
demi-esters, les (méth)acrylates hydroxyalkylés, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinyl-pyrrolidone, les éthers de vinyle, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, les composés polaires vinyliques hétérocycliques, le styrène sulfonate, l'alcool allylique, l'alcool vinylique, le vinyl caprolactame ou leurs mélanges.

5

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les monomères polaires (B) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, la vinylpyrrolidone et leurs mélanges.

10

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane (C) correspond à la formule générale suivante (II) :



dans laquelle :

15 R^1 est hydrogène ou $-\text{COOH}$;

R^2 est hydrogène, méthyle ou $-\text{CH}_2\text{COOH}$;

R^3 est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C_1-C_6 , aryle en C_6-C_{12} ou hydroxyle ;

R^4 est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C_1-C_6 , aryle en C_6-C_{12} ou hydroxyle ;

q est un entier de 2 à 6 ;

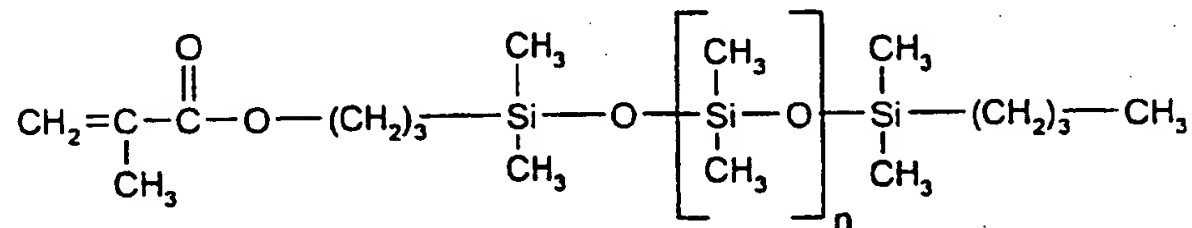
20 p est 0 ou 1 ;

r est un nombre entier de 5 à 700 ;

m est un entier allant de 1 à 3.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisée par

25 le fait que le macromère polysiloxane (C) correspond à la formule générale suivante :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700.

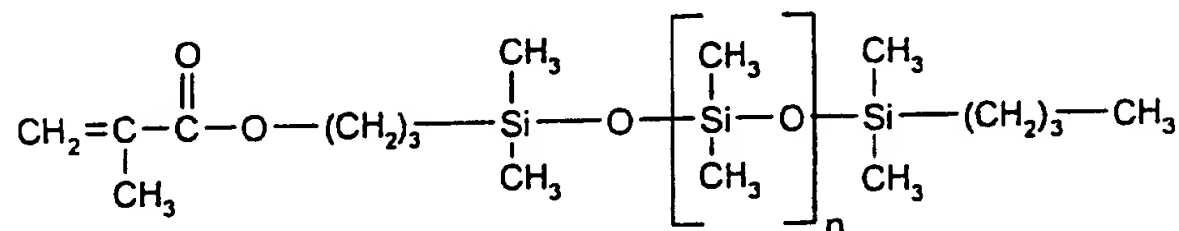
25

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

a) 60% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;

5 b) 20% en poids d'acide acrylique ;

c) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



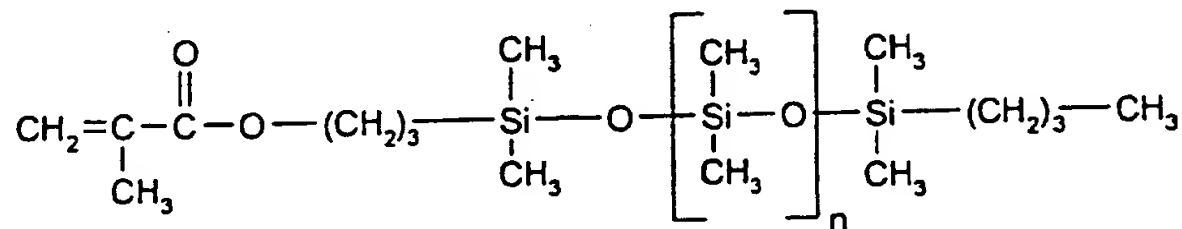
avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

10

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

a) 80% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;

15 b) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

20

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 13, caractérisée par le fait que le polymère à squelette organique non siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane a un poids moléculaire moyen en nombre allant de 10.000 à 2.000.000 et une température de transition vitreuse Tg ou une température de fusion cristalline Tm d'au moins -20°C.

25

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère à squelette organique non siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, susceptible d'être obtenu par extrusion réactive d'un macromère polysiloxane ayant une fonction réactive terminale

sur un polymère du type polyoléfine comportant des groupes réactifs susceptibles de réagir avec la fonction réactive terminale du macromère polysiloxane pour former une liaison covalente permettant le greffage de la silicone sur la chaîne principale de la polyoléfine.

5

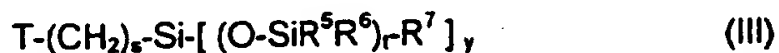
16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que la polyoléfine réactive est choisie dans le groupe constitué par les polyéthylènes ou les polymères de monomères dérivés de l'éthylène comportant des fonctions réactives susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane.

10

17. Composition selon la revendication 15 ou 16, caractérisée par le fait que la polyoléfine réactive est choisie dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène ou de dérivés d'éthylène et de monomères choisis parmi ceux comportant une fonction carboxylique ; ceux comportant une fonction anhydride d'acide ; ceux
15 comportant une fonction chlorure d'acide ; ceux comportant une fonction ester ; ceux comportant une fonction isocyanate.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane est un polysiloxane comportant un groupe
20 fonctionnalisé, en bout de la chaîne polysiloxanique ou à proximité de l'extrémité de ladite chaîne, choisi dans le groupe constitué par les alcools, les thiols, les époxy, les amines primaires et secondaires.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisée par
25 le fait que le macromère polysiloxane est un polysiloxane répondant à la formule générale (III) :



dans laquelle T est choisi dans le groupe constitué par NH₂, NHR', une fonction époxy, OH, SH ; R⁵, R⁶, R⁷ et R', indépendamment, désignent un alkyle en C₁-C₆,
30 phényle, benzyle, ou alkylphényle en C₆-C₁₂, hydrogène ; s est un nombre de 2 à 100 ; t est un nombre de 0 à 1000 et y est un nombre de 1 à 3.

20. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des
35 monomères organiques non siliconés, comprenant une chaîne principale de polysiloxane sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi

27

qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le polymère à
5 squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés est susceptible d'être obtenu par copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part un polysiloxane présentant dans sa chaîne au
10 moins un groupement fonctionnel capable de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non siliconés.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que le monomères organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de
15 mélange de monomères, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés.

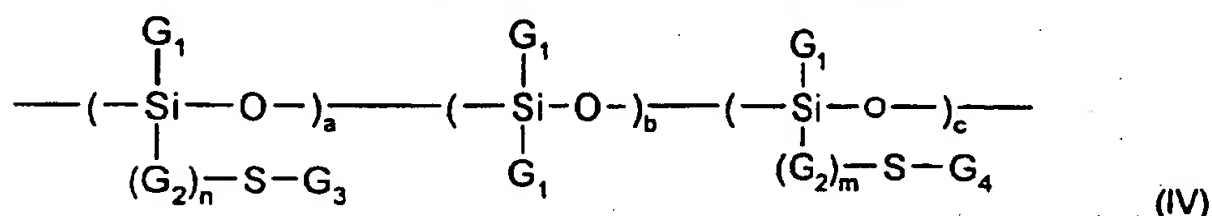
23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que le monomères organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de
20 mélange de monomères, parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique ou leurs sels d'alcalins, d'alcalino-terreux ou d'ammonium, ou leurs mélanges.

24. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de
25 monomères, parmi les esters d'acide acrylique d'alcanol et/ou les esters d'acide méthacrylique d'alcanol, de préférence l'alcanol étant en C₁-C₁₈.

25. Composition selon la revendications 24, caractérisée par le fait que le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de
30 monomères dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isononyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)
35 acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 25, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé comprend sur la chaîne silicone principale, au moins un groupement organique à caractère anionique obtenu par l'(homo) polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé, partiellement ou totalement neutralisé sous la forme d'un sel.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 26, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est choisi parmi les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (IV) suivant :



- dans lequel les radicaux G_1 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_{10} ou encore un radical phényle ; les radicaux G_2 , identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en C_1 - C_{10} ; G_3 représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G_4 représente un reste polymérique résultant de l'(homo) polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que le motif de formule (IV) présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :
- les radicaux G_1 désignent un radical alkyle en C_1 - C_{10} ;
 - n est non nul, et les radicaux G_2 représentent un radical divalent en C_1 - C_3 ;
 - G_3 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique ;
 - G_4 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en C_1 - C_{10} ;

29. Composition selon la revendication 27 ou 28, caractérisée par le fait que le motif de formule (IV) présente simultanément les caractéristiques suivantes :

29

- les radicaux G_1 désignent un radical méthyle ;
- n est non nul, et les radicaux G_2 représentent un radical propylène ;
- G_3 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- 5 - G_4 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins le (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 29, caractérisée par le fait que la masse moléculaire en nombre du polymère à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, caractérisée par le fait que le ou les polymères siliconés greffés sont utilisés en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 à 15% en poids et plus particulièrement de 0,5 à 10 % en poids.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère bloc linéaire répond à la formule générale:



dans laquelle :

- R et R' identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ne contenant pas d'insaturation aliphatique,
- n est un nombre entier compris entre 2 et 4,
- 25 - a est un nombre entier supérieur ou égal à 5,
- b est un nombre entier supérieur ou égal à 4,
- c est un nombre entier supérieur ou égal à 4,
- Y représente un groupe organique divalent qui est lié à l'atome de silicium adjacent par une liaison carbone-silicium et à un bloc polyoxyalkylène par un atome d'oxygène,
- 30 - le poids moléculaire moyen de chaque bloc siloxane est compris entre environ 400 et environ 10.000, celui de chaque bloc polyoxyalkylène étant compris entre environ 300 et environ 10.000,
- les blocs siloxane représentent de 10% environ à 95% environ en poids du copolymère bloc,
- 35 - le poids moléculaire moyen du copolymère bloc étant d'au moins 3000.

33. Composition selon la revendication 32, caractérisée en ce que R et R' sont choisis dans le groupe constitué par les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle, phényle, naphtyle, benzyle, phényléthyle, tolyle, xylyle et cyclohexyle.

5

34. Composition selon l'une quelconque des revendications 32 ou 33, caractérisée en ce que Y est choisi dans le groupe constitué par -R'', -R''-CO-, -R''-NHCO-, R''-NH-CONH-R'''NHCO-, -R''-OCONH-R'''-NHCO-, où R'' représente un radical éthylène, propylène ou butylène et R''' représente un groupe -C₆H₄-, -C₆H₄-C₆H₄-, -C₆H₄-CH₂-

10

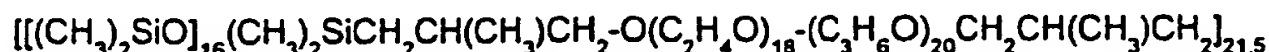
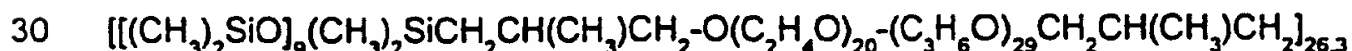
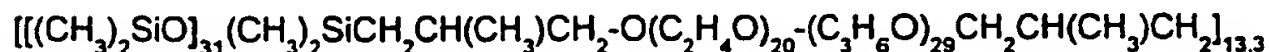
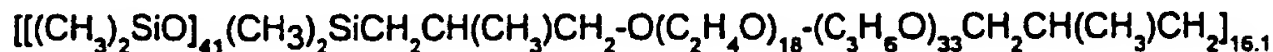
35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les copolymères blocs linéaires polysiloxane-polyoxyalkylène sont choisis parmi ceux de formule:

15 $[C_4H_8(C_nH_{2n}O)_b - C_4H_8 - SiMe_2O(SiMe_2O)_aSiMe_2]_c$

où Me désigne méthyle, n est un entier de 2 à 4, a et b sont des entiers supérieurs ou égaux à 4, c est un nombre supérieur ou égal à 4.

20 36. Composition selon la revendication 35, caractérisée par le fait que les copolymères blocs linéaires polysiloxane-polyoxyalkylène ont pour motif récurrent celui de structure : $[-(SiMe_2O)_xSiMe_2 - C_4H_8O - (C_2H_4O)_y - (C_3H_6O)_z - C_4H_8 -]$ où x est un nombre compris entre 5 et 15 inclus, y est un nombre compris entre 15 et 30 inclus ; et z est un nombre compris entre 20 et 40.

25 37. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 35, caractérisée en ce que le copolymère bloc est choisi parmi le groupe comprenant les composés suivants :



35 38. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le ou les copolymères bloc linéaire sont présents dans des

concentrations allant de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 à 15% en poids et plus particulièrement de 0,5 à 10 % en poids.

- 5 39. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou
10 synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

40. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient un polymère anionique ou amphotère non siliconé sous forme solubilisée ou sous forme dispersée.

15

41. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant cosmétiquement acceptable.

20

42. Composition selon la revendication 41, caractérisée par le fait que les solvants cosmétiquement acceptables sont choisis dans le groupe constitué par les monoalcools, les polyalcools, les éthers de glycol, les esters d'acides gras et leurs mélanges.

25

43. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les matières kératiniques sont des cheveux.

44. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée
30 par le fait qu'elle se présente sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.

45. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est un produit de coiffage.

35

46. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est un produit capillaire choisi dans le groupe constitué par des shampooings, des produits capillaires à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

5

47. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée sous forme de vaporisateur, de flacon pompe ou bien dans un récipient aérosol en vue d'obtenir un spray, une laque ou une mousse.

10

48. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est dissous dans le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable ou utilisé sous forme de dispersion aqueuse de particules .

15

49. Procédé non-thérapeutique de traitement des matières kératiniques en particulier des cheveux humains, caractérisée par le fait qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications précédentes puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/01433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/48 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 635 258 (L'ORÉAL) 25 January 1995 see claims	1-49
A	--- EP,A,0 492 657 (NIPPON UNICAR COMPANY LIMITED) 1 July 1992 see claims	1-49
A	--- EP,A,0 643 961 (L'ORÉAL) 22 March 1995 see claims	1-49
A	--- FR,A,2 709 955 (L'ORÉAL) 24 March 1995 see claims	1-49
A	--- EP,A,0 125 779 (DOW CORNING CORPORATION) 21 November 1984 see claims	1-49
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 1996

Date of mailing of the international search report

05.12.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luyten, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/01433

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 412 704 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 13 February 1991 cited in the application see claims ---	1-49
A	EP,A,0 412 707 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 13 February 1991 cited in the application see claims ---	1-49
A	EP,A,0 582 152 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD) 9 February 1994 cited in the application see claims ---	1-49
A	WO,A,95 03776 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 9 February 1995 cited in the application see claims ---	1-49
A	WO,A,93 23009 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 25 November 1993 cited in the application see claims ---	1-49
A	WO,A,93 23446 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 25 November 1993 cited in the application see claims & EP,A,0 640 105 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) -----	1-49

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 96/01433

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-635258	25-01-95	FR-A- 2707876	27-01-95
		CA-A- 2127893	24-01-95
		CN-A- 1127468	24-07-96
		CZ-A- 9503086	15-05-96
		WO-A- 9503029	02-02-95
		JP-A- 7089830	04-04-95
		PL-A- 312668	29-04-96
EP-A-492657	01-07-92	JP-A- 4211605	03-08-92
		JP-A- 4234307	24-08-92
		US-A- 5472686	05-12-95
		AT-T- 133558	15-02-96
		CA-A- 2058461	29-06-92
		DE-D- 69116839	14-03-96
		DE-T- 69116839	04-07-96
EP-A-643961	22-03-95	FR-A- 2709953	24-03-95
		JP-A- 7165525	27-06-95
FR-A-2709955	24-03-95	NONE	
EP-A-125779	21-11-84	US-A- 4532132	30-07-85
		CA-A- 1234575	29-03-88
		JP-C- 1489590	23-03-89
		JP-A- 59197432	09-11-84
		JP-B- 63036620	21-07-88
EP-A-412704	13-02-91	AU-B- 624014	28-05-92
		AU-A- 6015890	07-02-91
		CA-A, C 2022467	08-02-91
		CN-A- 1049784	13-03-91
		JP-A- 3128311	31-05-91
		TR-A- 25185	01-11-92
EP-A-412707	13-02-91	AU-B- 646397	24-02-94
		AU-A- 6015690	07-02-91
		CA-A- 2022466	08-02-91
		CN-A- 1049786	13-03-91
		DE-D- 69006556	24-03-94
		DE-T- 69006556	09-06-94

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 96/01433

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-412707		ES-T- 2062384 IE-B- 64193 JP-A- 3128312 NZ-A- 234793	16-12-94 12-07-95 31-05-91 26-01-94
EP-A-582152	09-02-94	JP-A- 6092825 US-A- 5362485	05-04-94 08-11-94
WO-A-9503776	09-02-95	US-A- 5468477 EP-A- 0714275	21-11-95 05-06-96
WO-A-9323009	25-11-93	DE-D- 69303371 EP-A- 0639969 ES-T- 2089822 JP-T- 7508027 US-A- 5468477	01-08-96 01-03-95 01-10-96 07-09-95 21-11-95
WO-A-9323446	25-11-93	AU-A- 4243393 CA-A- 2135186 CN-A- 1081195 CZ-A- 9402773 EP-A- 0640105 FI-A- 945358 HU-A- 70074 JP-T- 7508060 NO-A- 944303 SK-A- 136194	13-12-93 25-11-93 26-01-94 16-08-95 01-03-95 14-11-94 28-09-95 07-09-95 13-01-95 09-08-95

Dem Internationale No
PCT/FR 96/01433

page 1 de 2

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/FR 96/01433

C(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 412 704 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 13 Février 1991 cité dans la demande voir revendications ---	1-49
A	EP,A,0 412 707 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 13 Février 1991 cité dans la demande voir revendications ---	1-49
A	EP,A,0 582 152 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD) 9 Février 1994 cité dans la demande voir revendications ---	1-49
A	WO,A,95 03776 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 9 Février 1995 cité dans la demande voir revendications ---	1-49
A	WO,A,93 23009 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 25 Novembre 1993 cité dans la demande voir revendications ---	1-49
A	WO,A,93 23446 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 25 Novembre 1993 cité dans la demande voir revendications & EP,A,0 640 105 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) -----	1-49

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demr internationale No

PCT/FR 96/01433

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-635258	25-01-95	FR-A- 2707876	27-01-95
		CA-A- 2127893	24-01-95
		CN-A- 1127468	24-07-96
		CZ-A- 9503086	15-05-96
		WO-A- 9503029	02-02-95
		JP-A- 7089830	04-04-95
		PL-A- 312668	29-04-96
EP-A-492657	01-07-92	JP-A- 4211605	03-08-92
		JP-A- 4234307	24-08-92
		US-A- 5472686	05-12-95
		AT-T- 133558	15-02-96
		CA-A- 2058461	29-06-92
		DE-D- 69116839	14-03-96
		DE-T- 69116839	04-07-96
EP-A-643961	22-03-95	FR-A- 2709953	24-03-95
		JP-A- 7165525	27-06-95
FR-A-2709955	24-03-95	AUCUN	
EP-A-125779	21-11-84	US-A- 4532132	30-07-85
		CA-A- 1234575	29-03-88
		JP-C- 1489590	23-03-89
		JP-A- 59197432	09-11-84
		JP-B- 63036620	21-07-88
EP-A-412704	13-02-91	AU-B- 624014	28-05-92
		AU-A- 6015890	07-02-91
		CA-A, C 2022467	08-02-91
		CN-A- 1049784	13-03-91
		JP-A- 3128311	31-05-91
		TR-A- 25185	01-11-92
EP-A-412707	13-02-91	AU-B- 646397	24-02-94
		AU-A- 6015690	07-02-91
		CA-A- 2022466	08-02-91
		CN-A- 1049786	13-03-91
		DE-D- 69006556	24-03-94
		DE-T- 69006556	09-06-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: Internationale No

PCT/FR 96/01433

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-412707		ES-T- 2062384	16-12-94
		IE-B- 64193	12-07-95
		JP-A- 3128312	31-05-91
		NZ-A- 234793	26-01-94

EP-A-582152	09-02-94	JP-A- 6092825	05-04-94
		US-A- 5362485	08-11-94

WO-A-9503776	09-02-95	US-A- 5468477	21-11-95
		EP-A- 0714275	05-06-96

WO-A-9323009	25-11-93	DE-D- 69303371	01-08-96
		EP-A- 0639969	01-03-95
		ES-T- 2089822	01-10-96
		JP-T- 7508027	07-09-95
		US-A- 5468477	21-11-95

WO-A-9323446	25-11-93	AU-A- 4243393	13-12-93
		CA-A- 2135186	25-11-93
		CN-A- 1081195	26-01-94
		CZ-A- 9402773	16-08-95
		EP-A- 0640105	01-03-95
		FI-A- 945358	14-11-94
		HU-A- 70074	28-09-95
		JP-T- 7508060	07-09-95
		NO-A- 944303	13-01-95
		SK-A- 136194	09-08-95
